

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/43859 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01F 17/00, A61K 7/00, 7/48
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12518
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2000 (11.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 61 277.3 18. Dezember 1999 (18.12.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, 42781 Haan (DE). EGGERS, Anke [DE/DE]; Fürstenwall 137, 40215 Düsseldorf (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstrasse 29, 40723 Hilden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/43859 A1

(54) Title: USE OF NANOSCALE POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON NANOSKALIGEN POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to the use of nanoscale polymers having a particle diameter ranging from 10 -500 nm in the production of surface active preparations.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird die Verwendung von nanoskaligen Polymeren mit Teilchendurchmessern im Bereich von 10 bis 500 nm zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

Verwendung von nanoskaligen Polymeren

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Nanopartikel und betrifft die Verwendung von nanoskaligen Polymeren in oberflächenaktiven Zubereitungen.

Stand der Technik

Kosmetische Zubereitungen, welche Polymere enthalten, werden sowohl in Reinigungs- und Pflegemitteln für Haut und Haar eingesetzt. Ihrer Anwendung führt nicht nur zu einer Verbesserung der Sensorik, der Kämmbarkeit der Haare sondern die statische Aufladung wird ebenfalls vermindert. Die Wirkung dieser Polymeren hängt jedoch stets mit der Verteilbarkeit und der Geschwindigkeit zusammen, mit der die Verbindungen eingebaut, adsorbiert bzw. resorbiert werden. Hier besteht für die verfügbaren Stoffe des Stands der Technik noch ein erhebliches Verbesserungspotential.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, die Aufnahme von Polymeren bei ihrer Applikation durch Bereitstellung neuer Anbietungsformen zu beschleunigen. Weiterhin sollen sie nach der Anwendung eine lang anhaltende Wirkung zeigen, eine gute dermatologische Verträglichkeit aufweisen und sich durch eine hervorragende Stabilität bei Temperaturlagerung auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von nanoskaligen Polymeren im Bereich von 10 bis 500 nm zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sowohl die Stabilität von Zubereitungen, wie beispielsweise Lotionen, Cremes und Körperreinigungspräparaten, als auch deren Konsistenz und konditionierende, pflegende Wirkung durch den Zusatz von Polymeren signifikant verbessert wird, wenn diese in Form von Nanoteilchen, d.h. Partikeln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 10 bis 500, vorzugsweise 50 bis 300 und insbesondere 100 bis 150 nm vorliegen. Gleichzeitig zeigen derartige Zubereitungen gute dermatologische Verträglichkeiten und verbesserte sensorische Eigenschaften an Haut und Haar sowie eine Steigerung des Haarglanzes und insbesondere des Haarvolumens. Zusätzlich bewirken diese Verbindungen auf Keratinfaser einen deutlichen Antisplisseffekt, d.h. sie verbessern die Kämmbarkeit und reduzieren die statische Aufladung zwischen den Fasern.

Polymere

Als Polymere kommen anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Verbindungen in Frage, wie beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobomylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropyl-methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte natürliche Polymere, wie beispielsweise Guar, Cellulose, Stärke und/oder Alquinate, Proteine und Proteinderivate und Silicone in Frage.

Herstellung von Nanopartikeln

Ein Verfahren zur Herstellung von Nanoteilchen durch rasche Entspannung von überkritischen Lösungen (**Rapid Expansion of Supercritical Solutions RESS**) ist beispielsweise aus dem Aufsatz von S.Chihlar, M.Türk und K.Schaber in **Proceedings World Congress on Particle Technology 3, Brighton, 1998** bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung setzt man nanoskalige Polymeren ein, die man erhält, indem man

- (a) die Ausgangsstoffe unter überkritischen oder nahekritischen Bedingungen in einem geeigneten Lösungsmittel löst,
- (b) die fluide Mischung über eine Düse in ein Vakuum, ein Gas oder eine Flüssigkeit entspannt, und
- (c) das Lösemittel dabei gleichzeitig verdampft.

Um zu verhindern, daß die Nanoteilchen wieder zusammenbacken, empfiehlt es sich, die Ausgangsstoffe in Gegenwart geeigneter Schutzkolloide oder Emulgatoren zu lösen und/oder die kritischen Lösungen in wäßrige und/oder alkoholische Lösungen der Schutzkolloide bzw. Emulgatoren oder aber in kosmetische Öle zu entspannen, welche ihrerseits wieder gelöste Emulgatoren und/oder Schutzkolloide enthalten können. Geeignete Schutzkolloide sind dabei z.B. Gelatine, Casein, Gummi arabicum, Lysalbinsäure, Stärke sowie Polymere, wie etwa Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone Polyalkylenglycole und Polyacrylate. Die bevorzugt zu verwendenden nanoskaligen Polymeren sind also die, die von einem Schutzkolloid und/oder einem Emulgator ummantelt vorliegen. Üblicherweise werden die Schutzkolloide oder Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Polymeren - eingesetzt.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Herstellung der nanoskaligen Teilchen bietet die **Evaporations-technik**. Hierbei werden die Ausgangsstoffe zunächst in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z.B. Alkane, pflanzliche Öle, Ether, Ester, Ketone, Acetale und dergleichen) gelöst. Anschließend werden die Lösungen derart in Wasser oder einem anderen Nicht-Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer darin gelösten oberflächenaktiven Verbindung gegeben, daß es durch die Homogenisierung der beiden nicht miteinander mischbaren Lösungsmittel zu einer Ausfällung der Nanoteilchen kommt, wobei das organische Lösungsmittel vorzugsweise verdampft. Anstelle einer wäßrigen Lösung können auch O/W-Emulsionen bzw. O/W-Mikroemulsionen eingesetzt werden. Als oberflächenaktive Verbindungen können die bereits eingangs erläuterten Emulgatoren und Schutzkolloide verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Nanoteilchen besteht in dem sogenannten **GAS-Verfahren** (Gas Anti Solvent Recrystallization). Das Verfahren nutzt ein hochkomprimiertes Gas oder überkritisches Fluid (z.B. Kohlendioxid) als Nicht-Lösungsmittel zur Kristallisation von gelösten Stoffen. Die verdichtete Gasphase wird in die Primärlösung der Ausgangsstoffe eingeleitet und dort absorbiert, wodurch sich das Flüssigkeitsvolumen vergrößert, die Löslichkeit abnimmt und feinteilige Partikel ausgeschieden werden. Ähnlich geeignet ist das **PCA-Verfahren** (Precipitation with a Compressed Fluid Anti-Solvent). Hier wird die Primärlösung der Ausgangsstoffe in ein überkritisches Fluid eingeleitet, wobei sich feinstverteilte Tröpfchen bilden, in denen Diffusionsvorgänge ablaufen, so daß eine Ausfällung feinsten Partikel erfolgt. Beim **PGSS-Verfahren** (Particles from Gas Saturated Solutions) werden die Ausgangsstoffe durch Aufpressen von Gas (z.B. Kohlendioxid oder Propan) aufgeschmolzen. Druck und Temperatur erreichen nahe- oder überkritische Bedingungen. Die Gasphase löst sich im Feststoff und bewirkt eine Absenkung der Schmelztemperatur, der Viskosität und der Oberflächenspannung. Bei der Expansion durch eine Düse kommt es durch Abkühlungseffekte zur Bildung feinsten Teilchen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Gegenüber Polymeren des Stands der Technik bewirkt die besondere Feinteiligkeit der Partikel eine verbesserte Konditionierwirkung, eine erhöhte Stabilität und Konsistenz der Emulsionen. Sie können zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen, wie Wasch- und Reinigungsmitteln und kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der nanoskaligen Polymere zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, wie beispielsweise Emulsionen, Cremes, Gele und Lotionen zur Hautpflege wie auch Shampoos, Duschbädern, Spülungen, Conditionern, Antisplissmitteln und dergleichen für die Haarpflege eingesetzt werden. Die Einsatzmenge der Polymeren liegt dabei üblicherweise in der Größenordnung von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 und insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-% - bezogen auf die Zubereitungen.

Die oberflächenaktiven Zubereitungen können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, biogene Wirkstoffe, Deodorantien, Filmbildner, Quellmittel, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefin sulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine, Amphoacetate und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als **Ölkörper** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyleleat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE 1165574 PS** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Polyalkylenglycole sowie
- Glycerincarbonat.

Die **Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid** an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligo-

sacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Typische Beispiele für geeignete **Partialglyceride** sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronensäurediglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

Als **Sorbitanester** kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantrisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

Typische Beispiele für geeignete **Polyglycerinester** sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische.

Beispiele für weitere geeignete **Polyolester** sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

Weiterhin können als Emulgatoren **zwitterionische Tenside** verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldiesterat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in *Cosm.Toll.* **91, 27 (1976)**.

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage.

Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Kosmetische **Deodorantien** (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker sowie Antitranspirantien fungieren.

Als **keimhemmende Mittel** sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

Als **Enzyminhibitoren** sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Cognis GmbH, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

Als **Geruchsabsorber** eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, daß dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typi-

sche synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylarnylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylethylsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Antitranspirantien (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Wässrige oder wasserfreie Formulierungen von Antitranspirantien enthalten typischerweise folgende Inhaltsstoffe:

- adstringierende Wirkstoffe,
- Ölkomponenten,
- nichtionische Emulgatoren,
- Coemulgatoren,
- Konsistenzgeber,
- Hilfsstoffe wie z. B. Verdicker oder Komplexierungsmittel und/oder
- nichtwässrige Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.

Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2, Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Alu-

minium-Zirkonium-Trichlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-tetrachlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorohydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin.

Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein. Solche öllöslichen Hilfsmittel können z.B. sein:

- entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle,
- synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder
- öllösliche Parfümöle.

Übliche wasserlösliche Zusätze sind z.B. Konservierungsmittel, wasserlösliche Duftstoffe, pH-Wert-Stellmittel, z.B. Puffergemische, wasserlösliche Verdickungsmittel, z.B. wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere wie z.B. Xanthan-Gum, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder hochmolekulare Polyethylenoxide.

Als **Quellmittel** für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in *Cosm.Toil.* **108, 95 (1993)** entnommen werden.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkane mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylmyllyglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evermyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation **"Kosmetische Färbemittel"** der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt - oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Zur Herstellung der nanoskaligen Polymere (**Beispiele 1 bis 6**) wurde zunächst Kohlendioxid einem Reservoir mit einem konstanten Druck von 60 bar entnommen und über eine Kolonne mit einer Aktivkohle- und einer Molekularsieb-Packung gereinigt. Nach der Verflüssigung wurde das CO₂ mit Hilfe einer Diaphragma-Pumpe bei einer konstanten Fördermenge von 3,5 l/h auf den gewünschten überkritischen Druck p verdichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel in einem Vorheizser auf die erforderliche Temperatur T_1 gebracht und in eine Extraktionskolonne (Stahl, 400 ml) geleitet, welche mit den Wachsen beladen war. Die resultierende überkritische, d.h. fluide Mischung wurde über eine lasergezogene Düse (Länge 830 μm , Durchmesser 45 μm) bei einer Temperatur T_2 in eine Plexiglas Expansionskammer versprüht, die eine 4 Gew.-%ige wäßrige Lösung eines Emulgators bzw. Schutzkolloids enthielt. Das fluide Medium verdampfte und zurück blieben die im Schutzkolloid eingeschlossenen, dispergierten Nanopartikel. Die Verfahrensbedingungen und der mittlere Partikelgrößenbereich (photometrisch nach der 3-WEM-Methode bestimmt) sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1
Nanopartikel

Bsp.	Polymer	Lsgm	p bar	T ₁ °C	T ₂ °C	Emulgator/Schutzkolloid	PGB nm
1	Polymer IR 400	CO ₂	200	80	175	Polyvinylalkohol	60-120
2	Coschedia Guar C 261 N	CO ₂	180	70	160	Polyethylenglycol (M=400)	75-120
3	Merquat Guar C 261	CO ₂	200	85	180	Polyvinylalkohol	75-130
4	Luviquat Care	CO ₂	200	85	175	Polyvinylalkohol	60-140
5	Luviskol VAG 4W	CO ₂	200	85	175	Polyvenylalkohol	55-140
6	Silicon Risin	CO ₂	200	85	175	Polyvinylalkohol	60-140
7	Carbopol EDT 2020	CO ₂	200	85	175	Polyvinylalkohol	60-140

Zur Untersuchung der Haaravivage wurden Haarsträhnen vor der Nullmessung mediumblondiert. Die Trockenkämmbarkeit wurde unter Zulassung der elektrostatischen Aufladung untersucht. nach einer Einwirkzeit von 5 min wurden die Testlösungen (1g/1g Haar) unter Standardbedingungen (38 °C, 1l/min) 1 min gespült. Die Messung wurde an 20 Haarsträhnen durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethoden befindet sich in *J.Soc.Cosm.Chem.*, **24**, 782 (1973). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Angegeben ist jeweils die Restarbeit bzw. Restaufladung bezogen auf den Ausgangswert. Die Beurteilung des Haarglanzes erfolgte auf einer Skala von 1 bis 5. Die Beispiele 1 bis 4 sind erfindungsgemäß, die Versuche V1 und V2 dienen zum Vergleich.

Tabelle 2: Nanoskalige Zubereitungen – Mengenangaben in Gew.-% –

Zusammensetzung/Performance	1	2	3	4	V1	V2
Sodium Laureth Sulfate	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Ammonium Laureth Sulfate	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Cocamide DEA	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dimethicone	-	3	3	3	-	2
Polymer IR 400	-	-	-	-	0,3	2,5
Laureth-2	2	2	2	2	2	2
Sodium Chloride	0,2	0,3	1,0	0,5	0,5	0,5
Polymer 1 (nanorisiert)	0,3	-	-	-	-	-
Polymer 2 (nanorisiert)	-	-	2	0,3	-	-
Polymer 4 (nanorisiert)	-	2,5	-	4	-	-
Wasser	ad 100					
Rest-Naßkämmarbeit [%]	62	63	54	54	89	94
Rest-Trockenkämmarbeit [%]	65	65	67	60	106	77
Rest -Aufladung [%]	65	59	56	72	110	76
Stabilität	++	++	+	++	+	-
Dermatologische Verträglichkeit	++	++	+	++	+	+

Die nachfolgende Tabelle 3 enthält eine Reihe von Formulierungsbeispielen mit kationischen Nanopartikeln.

Tabelle 3: Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%)

Zusammensetzung (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate	-	-	-	-	-	-	38,0	38,0	25,0	-
Texapon® SB 3 Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
Plantacare® 818 Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	7,0	7,0	6,0	-
Plantacare® PS 10 Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0
Dehyton® PK 45 Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
Dehyquart® A Cetrimonium Chloride	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	-	-	-	-
Dehyquart L® 80 Dicocoylmethylethoxymonium Methosulfate (and) Propylenglycol	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	0,6	-	-	-	-
Eumulgin® B2 Ceteareth-20	0,8	0,8	-	0,8	-	1,0	-	-	-	-
Eumulgin® VL 75 Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2 Polyhydroxystearate (and) Glycerin	-	-	0,8	-	0,8	-	-	-	-	-
Lanette® O Cetearyl Alcohol	2,5	2,5	2,5	2,5	3,0	2,5	-	-	-	-
Cutina® GMS Glyceryl Stearate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	-	-	-	-
Cetiol® HE PEG-7 Glyceryl Cocoate	1,0	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Cetiol® PGL Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Cetiol® V Decyl Oleate	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Eutanol® G Octyldodecanol	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-
Nutrilan® Keratin W Hydrolyzed Keratin	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
Lamesoft® LMG Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	3,0	2,0	4,0	-
Euperlan® PK 3000 AM Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
Generol® 122 N Soia Sterol	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-
Hydagen® HCMF Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-
Erfindungsgemäßes Verbindung 2	-	-	-	0,1	-	-	0,3	-	-	0,2
Erfindungsgemäßes Verbindung 3	-	-	0,5	-	-	0,2	-	0,3	-	-
Erfindungsgemäßes Verbindung 5	0,5	0,2	-	-	0,2	-	-	-	0,5	0,2
Copherol® 12250 Tocopherol Acetate	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
Arlypon® F Laureth-2	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	1,0	-
Sodium Chloride	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5

(1-4) Haarspülung, (5-6) Haarkur, (7-8) Duschbad, (9) Duschgel, (10) Waschlotion

Tabelle 3: Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) – Fortsetzung

Zusammensetzung (INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate	20,0	20,0	12,4	-	25,0	11,0	-	-	-	-
Texapon® K 14 S Sodium Myreth Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	11,0	23,0
Texapon® SB 3 Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
Plantacare® 818 Coco Glucosides	5,0	5,0	4,0	-	-	-	-	-	6,0	4,0
Plantacare® 2000 Decyl Glucoside	-	-	-	-	5,0	4,0	-	-	-	-
Plantacare® PS 10 Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	40,0	-	-	16,0	17,0	-	-
Dehyton® PK 45 Cocamidopropyl Betaine	20,0	20,0	-	-	8,0	-	-	-	-	7,0
Eumulgin® B1 Ceteareth-12	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Eumulgin® B2 Ceteareth-20	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-
Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Monomuls® 90-L 12 Glyceryl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
Cetiol® HE PEG-7 Glyceryl Cocoate	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Eutanol® G Octyldodecanol	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
Nutrilan® Keratin W Hydrolyzed Keratin	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0
Nutrilan® I Hydrolyzed Collagen	1,0	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-
Lamesoft® LMG Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Lamesoft® 156 Hydrogenated Tallow Glyceride (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
Gluadin® WK Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	1,0	1,5	4,0	1,0	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	-
Euperlan® PK 3000 AM Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	3,0	4,0	-	-	-	-	3,0	3,0	-
Panthenol	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Artypon® F Laureth-2	2,6	1,6	-	1,0	1,5	-	-	-	-	-
Erfindungsgemäßes Verbindung 1	0,2	-	0,5	-	1,0	-	0,1	0,2	-	0,3
Erfindungsgemäßes Verbindung 2	-	0,2	-	0,5	-	0,5	0,1	-	0,2	-
Sodium Chloride	-	-	-	-	-	1,6	2,0	2,2	-	3,0
Glycerin (86 Gew.-%ig)	-	5,0	-	-	-	-	-	1,0	3,0	-

(11-14) Duschbad „Two-in-One“, (15-20) Shampoo

Tabelle 3: Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) - Fortsetzung

Zusammensetzung (INCI)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate	-	30,0	30,0	-	25,0	-	-	-	-	-
Plantacare® 818 Coco Glucosides	-	10,0	-	-	20,0	-	-	-	-	-
Plantacare® PS 10 Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	22,0	-	5,0	22,0	-	-	-	-	-	-
Dehyton® PK 45 Cocamidopropyl Betaine	15,0	10,0	15,0	15,0	20,0	-	-	-	-	-
Emulgade® SE Glyceryl Sterate (and) Ceteareth 12/20 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate	-	-	-	-	-	5,0	5,0	4,0	-	-
Eumulgin® B1 Ceteareth-12	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-
Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0
Monomuls® 90-O 18 Glyceryl Oleate	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-
Cetiol® HE PEG-7 Glyceryl Cocoate	2,0	-	-	2,0	5,0	-	-	-	-	2,0
Cetiol® OE Dicaprylyl Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	6,0
Cetiol® PGL Hexydecanol (and) Hexydecyl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	3,0	10,0	9,0
Cetiol® SN Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
Cetiol® V Decyl Oleate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
Myritol® 318 Coco Caprylate Caprate	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
Bees Wax	-	-	-	-	-	-	-	-	7,0	5,0
Nutrilan® Elastin E20 Hydrolyzed Elastin	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
Nutrilan® I-50 Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-	-
Gludin® AGP Hydrolyzed Wheat Gluten	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	0,5	-	-
Gludin® WK Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0	-	-	-	0,5	0,5
Euperlan® PK 3000 AM Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-
Artypon® F Laureth-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hydagen® HCMF Chitosan	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Erfindungsgemäßes Verbindung 2	0,3	0,2	0,1	-	-	-	0,2	0,3	0,3	0,3
Erfindungsgemäßes Verbindung 3	-	-	-	0,6	0,6	0,4	-	-	-	-
Magnesium Sulfate Hepta Hydrate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
Glycerin (86 Gew.-%ig)	-	-	-	-	-	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0

(21-25) Schaumbad, (26) Softcreme, (27, 28) Feuchtigkeitsemulsion, (29, 30) Nachtcreme

Tabelle 3: Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) - Fortsetzung

Zusammensetzung (INCI)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	4,0	3,0	-	5,0	-	-	-	-	-	-
Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Distearate	2,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Emulgade® PL 68/50 Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	4,0	-	-	-	3,0	-
Eumulgin®B2 Ceteareth-20	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
Tegocare® PS Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	3,0	-	-	-	4,0	-	-	-
Eumulgin VL 75 Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	-	-	-	-	-	3,5	-	-	2,5	-
Bees Wax	3,0	2,0	5,0	2,0	-	-	-	-	-	-
Cutina® GMS Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	2,0	4,0	-	-	4,0
Lanette® O Cetearyl Alcohol	-	-	2,0	-	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	1,0
Antaron® V 216 PVP / Hexadecane Copolymer	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	2,0
Myritol® 818 Cocoglycerides	5,0	-	10,0	-	8,0	6,0	6,0	-	5,0	5,0
Finsohv® TN C12/15 Alkyl Benzoate	-	6,0	-	2,0	-	-	3,0	-	-	2,0
Cetiol® J 600 Oleyl Erucate	7,0	4,0	3,0	5,0	4,0	3,0	3,0	-	5,0	4,0
Cetiol® OE Dicaprylyl Ether	3,0	-	6,0	8,0	6,0	5,0	4,0	3,0	4,0	6,0
Mineral Oil	-	4,0	-	4,0	-	2,0	-	1,0	-	-
Cetiol® PGL Hexadecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	7,0	3,0	7,0	4,0	-	-	-	1,0	-
Panthenol / Bisabolol	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Erfindungsgemäße Verbindung 4	0,4	1	0,6	0,8	0,2	0,5	2	0,8	0,6	0,3
Hydagen® CMF Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Copherol® F 1300 Tocopherol / Tocopheryl Acetate	0,5	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	2,0	0,5	2,0
Neo Heliopan® Hydro Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate	3,0	-	-	3,0	-	-	2,0	-	2,0	-
Neo Heliopan® 303 Octocrylene	-	5,0	-	-	-	4,0	5,0	-	-	10,0
Neo Heliopan® BB Benzophenone-3	1,5	-	-	2,0	1,5	-	-	-	2,0	-
Neo Heliopan® E 1000 Isoamyl p-Methoxycinnamate	5,0	-	4,0	-	2,0	2,0	4,0	10,0	-	-
Neo Heliopan® AV Octyl Methoxycinnamate	4,0	-	4,0	3,0	2,0	3,0	4,0	-	10,0	2,0
Uvinul® T 150 Octyl Triazone	2,0	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0	4,0	3,0	3,0	3,0
Zinc Oxide	-	6,0	6,0	-	4,0	-	-	-	-	5,0
Titanium Dioxide	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-
Glycerin (86 Gew.-%lg)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

(31) W/O-Sonnenschutzcreme, (32-34) W/O-Sonnenschutzlotion, (35, 38, 40) O/W-Sonnenschutzlotion
 (36, 37, 39) O/W-Sonnenschutzcreme

Patentansprüche

1. Verwendung von nanoskaligen Polymeren mit Teilchendurchmessern im Bereich von 10 bis 500 nm zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere einsetzt.
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Polymere einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymeren, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobornylacrylat-Copolymeren, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und deren Ester, unvernetzten und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymeren, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethyl-methacrylat/2-Hydroxypropyl-methacrylat-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymeren sowie gegebenenfalls derivatisierten natürlichen Polymeren, Proteinen, Proteinderivaten und Siliconen.
4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Polymeren einsetzt, die man erhält, indem man
 - (a) die Ausgangsstoffe unter überkritischen oder nahekritischen Bedingungen in einem geeigneten Lösungsmittel löst,
 - (b) die fluide Mischung über eine Düse in ein Vakuum, ein Gas oder eine Flüssigkeit entspannt, und
 - (c) das Lösemittel dabei gleichzeitig verdampft.
5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Nanopartikel einsetzt, welche von einem Schutzkolloid ummantelt vorliegen.
6. Verwendung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Schutzkolloid Polyvinylalkohol oder Polyethylenglycol einsetzt.
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Polymeren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Zubereitungen - einsetzt.

8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die nanskaligen Polymere zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01F17/00 A61K7/00 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 00076 A (3M) 7 January 1993 (1993-01-07) claims 1-17 ---	
A	EP 0 240 424 A (UNIVERSITE DE RENNES) 7 October 1987 (1987-10-07) claims 1-14 ---	
A	EP 0 659 929 A (RHONE-POULENC) 28 June 1995 (1995-06-28) claims 1-17 ---	
A	WO 99 43427 A (YISSUM RESEARCH) 2 September 1999 (1999-09-02) claims 1-11 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2001

Date of mailing of the international search report

30/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12518

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9300076	A	07-01-1993	DE 4120760 A EP 0591284 A JP 6508369 T	04-03-1993 13-04-1994 22-09-1994
EP 240424	A	07-10-1987	FR 2596399 A DE 3770308 D ES 2029844 T	02-10-1987 04-07-1991 01-10-1992
EP 659929	A	28-06-1995	US 5484840 A AU 686272 B AU 8160594 A BR 9405132 A CA 2136383 A NZ 270193 A	16-01-1996 05-02-1998 29-06-1995 17-10-1995 22-06-1995 26-09-1995
WO 9943427	A	02-09-1999	AU 2543199 A EP 1060012 A	15-09-1999 20-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. J. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12518

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01F17/00 A61K7/00 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B01F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Belr. Anspruch Nr.
A	WO 93 00076 A (3M) 7. Januar 1993 (1993-01-07) Ansprüche 1-17	
A	EP 0 240 424 A (UNIVERSITE DE RENNES) 7. Oktober 1987 (1987-10-07) Ansprüche 1-14	
A	EP 0 659 929 A (RHONE-POULENC) 28. Juni 1995 (1995-06-28) Ansprüche 1-17	
A	WO 99 43427 A (YISSUM RESEARCH) 2. September 1999 (1999-09-02) Ansprüche 1-11	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12518

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9300076 A	07-01-1993	DE 4120760 A EP 0591284 A JP 6508369 T	04-03-1993 13-04-1994 22-09-1994
EP 240424 A	07-10-1987	FR 2596399 A DE 3770308 D ES 2029844 T	02-10-1987 04-07-1991 01-10-1992
EP 659929 A	28-06-1995	US 5484840 A AU 686272 B AU 8160594 A BR 9405132 A CA 2136383 A NZ 270193 A	16-01-1996 05-02-1998 29-06-1995 17-10-1995 22-06-1995 26-09-1995
WO 9943427 A	02-09-1999	AU 2543199 A EP 1060012 A	15-09-1999 20-12-2000